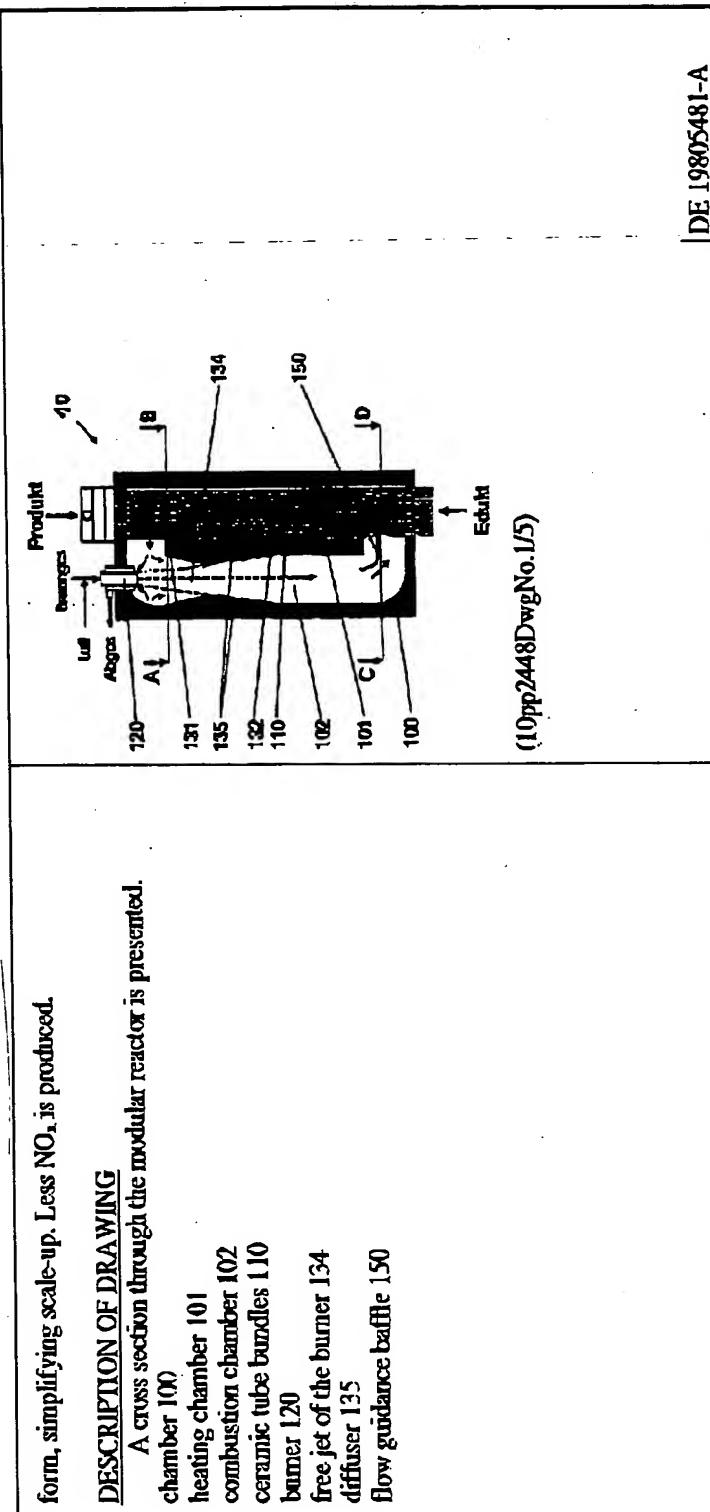


<b>1999-445457/38</b>	E35 J04	<b>DEGS 1998.02.11</b> *DE 19805481-A1 1998.02.11 1998-1005481(+1998DE-1005481) (1999.08.12) B01I [2100], 80/6, OJIB 302, C01C 30/2	<b>DEGS 1998.02.11</b> *DE 19805481-A1 1998.02.11 1998-1005481(+1998DE-1005481) (1999.08.12) B01I Modular tube furnace for endothermal gas reaction producing e.g. hydrogen cyanide from methane and ammonia C1999-131422	<b>USE</b> In the chamber (100) recirculation of gases from combustion is induced.	<b>ADVANTAGE</b> To make hydrogen cyanide from ammonia and methane. To carry out endothermic catalytic gas reactions. To convert ammonia and methane to hydrogen cyanide and hydrogen (all claimed uses).
		Addnl. Data: MENNERICH H, AUFDERHEIDE E, JESCHAR R, BIRTIGH A, GAIL R, KRIEGERIS H, JENNIS R C1999-131422		<b>DETAILED DESCRIPTION</b> An INDEPENDENT CLAIM is included for the process converting gaseous materials to gaseous products, using the tube furnace described. Preferred features: Recirculation is induced by combining the free jet of the burner (124) and a diffuser (135). These work together on the injector principle. Gases leaving the burner (120) at high velocity, cause pressure reduction required for induction of the flue gases, and increase their kinetic energy. The diffuser is integral with the walls of the chamber. In an alternative, a ceramic fan	Specific energy consumption is minimal. The temperature gradient along the tube bundle is minimized by efficient recirculation, for uniform treatment, which enhances yield. The reactor has modular DE 19805481-A-t

**Best Available Copy**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(21) Aktenzeichen: 198 05 481.5  
(22) Anmeldetag: 11. 2. 98  
(43) Offenlegungstag: 12. 8. 99

(71) Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 45772 Marl, DE

(72) Erfinder:  
Mennerich, Heiko, 63457 Hanau, DE; Aufderheide, Eberhard, Dr., 50374 Erftstadt, DE; Jeschar, Rudolf, Prof., 38640 Goslar, DE; Birtigh, Andreas, Dr., 63694 Limeshain, DE; Gail, Ernst, Dr., 63225 Langen, DE; Kriegeris, Hans-Hermann, 35519 Rockenberg, DE; Jennes, Ralf, 38685 Langelsheim, DE

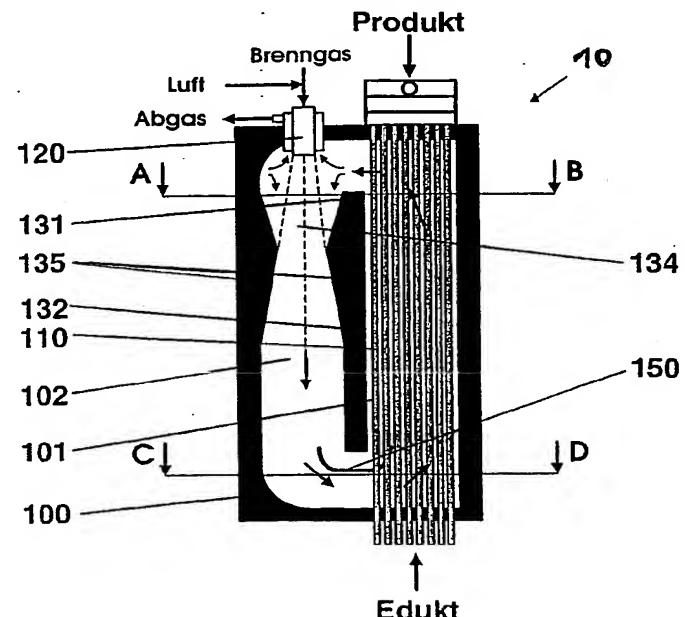
(56) Entgegenhaltungen:  
DE-PS 8 84 348

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Rohrofen zur Durchführung kontinuierlicher endothermer Gasreaktionen, dessen Verwendung sowie Verfahren zur Herstellung gasförmiger Stoffe

(57) Offenbart wird ein Rohrofen (10) für kontinuierliche endotherme Gasreaktionen, aufweisend eine oder eine Mehrzahl von Kammern (100) mit in der jeweiligen Kammer (100) freihängend angeordneten Keramikrohren (110), welche für Reaktionsgase durchströmbar sind, und je wenigstens einem der jeweiligen Kammer (100) zugeordneten Brenner (120), wobei der oder die Brenner (120) so angeordnet ist bzw. sind, daß die während des Betriebs entstehenden Verbrennungsgase in die zugeordnete Kammer (100) strömen und die darin befindlichen Keramikrohre (110) von außen auf die für die angestrebte Reaktion erforderliche Temperatur bringen, der sich dadurch auszeichnet, daß in der Kammer (100) wenigstens ein Mittel (130) zur Umwälzung der Verbrennungsgase angeordnet ist. Die Umwälzmittel (130) sind bevorzugt eine Kombination von Brennerfreistrahl (134) und Diffusor (135) oder ein keramischer Ventilator.  
Der Rohrofen wird bevorzugt zur Herstellung von Blausäure nach dem BMA-Verfahren eingesetzt.



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Rohrofen oder Rohrreaktor zur Durchführung von Gasreaktionen, ein Verfahren zur Herstellung gasfördernder Stoffe unter Einsatz des erfundungsgemäßen Reaktors sowie die Verwendung des Rohrofens bzw. Rohrreaktors. Insbesondere wird der Rohrreaktor gemäß der Erfindung für die Herstellung von Blausäure nach dem BMA-Verfahren (Blausäure-Methan-Ammoniak-Verfahren) in keramischen Rohrbündeln eingesetzt.

Im Speziellen richtet sich die Erfindung auf einen Rohrofen für kontinuierliche endotherme Gasreaktionen, aufweisend eine oder eine Mehrzahl von Kammern mit in der jeweiligen Kammer frei hängend angeordneten Keramikrohren, welche für Reaktionsgase durchströmbar sind, und mit je wenigstens einem der jeweiligen Kammer zugeordneten Brenner, wobei der oder die Brenner so angeordnet ist bzw. sind, daß die während des Betriebs entstehenden Verbrennungsgase in die zugeordnete Kammer strömen und die darin befindlichen Keramikrohre von außen auf die für die angestrebte Reaktion erforderliche Temperatur gebracht werden, wobei beim Reaktor gemäß der Erfindung die einzelnen Bauteile unter energetischen sowie verfahrens- und Emissionstechnischen Aspekten in besonderer Weise zueinander und nebeneinander angeordnet sind.

Die bisher bekannten Rohrofen für die Durchführung von Gasreaktionen, insbesondere bei Temperaturen über 900°C, z. B. bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C, bestehen aus einer Reihe parallel geschalteter Kammern, die mit frei aufgehängten keramischen Rohren bzw. Rohrbündeln bestückt sind. Jede dieser Kammern wird für sich beheizt. Der Rauchgasabzug erfolgt über einen gesonderten Stichkanal, der über Abzugshauben mit den einzelnen Kammern verbunden ist. Den senkrecht angeordneten Rohren, deren Inneres den eigentlichen Reaktionsraum darstellt, wird die für die Reaktion erforderliche Wärme durch die Rohrwände zugeführt, wofür die Kammern entsprechend temperaturbeständig ausgekleidet sein müssen. Die Wärme wird durch Gas- oder Ölbrenner erzeugt. Die Verbrennungsluft wird rekuperativ aufgeheizt. Die Brenner, von denen pro Kammer zwei Stück benötigt werden, sind im unteren Bereich der Kammer angeordnet, damit möglichst die gesamte Länge der Reaktionsrohre auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht werden kann. Die Wärme der austretenden Rauchgase kann für die Luftvorwärmung und/oder für die Dampferzeugung ausgenutzt werden. Solche Rohrofen werden beispielsweise in den DE-PSen 10 00 791 und 10 41 476 beschrieben.

Bei mehreren Öfen ist es möglich, je zwei Öfen an einen gemeinsamen Stichkanal, der dann zwischen diesen beiden Öfen angeordnet ist, anzuschließen und über einen Sammelleiter mit Hilfe eines Saugzugebläses den Wärmeinhalt des Rauchgases in einem Abhitzekessel zur Herstellung von Dampf auszunützen.

Die Rekuperatoren für die Vorwärmung der Verbrennungsluft sind jeweils zwischen zwei Kammern angeordnet.

Ein Nachteil dieser vorgenannten Öfen ist ihre recht große äußere Oberfläche, die zu Energieverlusten führt.

In gewissem Maße wird dieser Nachteil durch die Öfen gemäß der DE-A-31 34 851 vermieden.

In der DE-A 31 34 851 wird ein Rohrofen für die Durchführung von Gasreaktionen, insbesondere für die Herstellung von Blausäure nach dem BMA-Verfahren offenbart, in keramischen Rohrbündeln, die innerhalb des genauereren, außen mit einer Metallkonstruktion versehenen Ofens in Heizkammern frei hängend angeordnet sind, wobei der Ofen als wesentliche Bestandteile Brenner, einen Rauchgas-Stichkanal und Rekuperatoren aufweist, wobei der Ofen die

Form eines Quaders oder Würfels hat, der mindestens zwei zwillingssartig zueinander angeordnete Heizkammern mit zur Ofenmitte daran anschließend angeordneten Rekuperatoren sowie einen zwischen den Rekuperatorräumen angeordneten Rauchgas-Stichkanal in Form einer baulichen Einheit aufnimmt und wobei jede Heizkammer maximal nur einen Brenner aufweist. Schließlich ist der Ofen gemäß der DE-A-31 34 851 vorzugsweise so ausgestaltet, daß im Rauchgas-Stichkanal ein oder mehrere Wärmetauscher für die Verbrennungsluft angeordnet sind.

Obwohl einige der vorerwähnten Nachteile hierdurch vermieden sind, fällt bei solcher Art Rohrofen weiterhin nachteilig ins Gewicht, daß wegen der Beständigkeit des Materials der Rekuperatoren nur Temperaturen der Luftvorwärmung von bis zu ca. 500°C erreichbar sind. Dies ist nicht unproblematisch, weil dadurch große Mengen Energie im heißen Rauchgas nur noch zur Dampferzeugung verwendet werden können.

Ein weiterer Nachteil ist generell die ungleichmäßige Verteilung der die Wärme transportierenden Rauchgase zwischen den Rohren der keramischen Reaktorrohrbündel. Die Ungleichverteilung in horizontaler Richtung führt zu einer Ungleichverteilung der Temperatur in den einzelnen Reaktionsröhren, was Ausbeuteeinbußen zur Folge hat.

Die Ungleichverteilung der horizontalen Rohrttemperaturen wird beim heutigen Reaktor dadurch unterstützt, daß das Rohrbündel von der schmalen Seite angeströmt wird, was den Energieeintrag in die mittleren Rohre des Rohrbündels verschlechtert.

Ein insgesamt im gesamten bekannten Stand der Technik vorhandener recht ungünstiger Energieeintrag hat des Weiteren zur Folge, daß sehr hohe Heizgastemperaturen notwendig sind. Durch diese hohen Temperaturen werden Stickoxide gebildet, die eine Nachbehandlung der Heizabgase erforderlich machen.

Neben den genannten Rohrofen oder Rohrreaktoren sind zur Durchführung von Gasreaktionen, insbesondere zur Durchführung des BMA-Verfahrens, monolithische Gleich- oder Gegenstromreaktoren bekannt, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 195 24 158, DE-A 196 53 989, DE-A 196 53 991 beschrieben sind.

Hierbei werden die Heiz- und Reaktionskanäle in einer monolithischen Anordnung zusammengefäßt, wodurch diese in einem innigen Kontakt stehen. Diese Reaktoren benötigen deutlich weniger Energie als die vorstehend beschriebenen Rohrofen bzw. Rohrreaktoren. Nachteilig ist jedoch bei diesen monolithischen Reaktoren, daß sie im Temperaturprofil eine Spitze in der Reaktormitte aufweisen. Angestrebt wird, wie in der Erfindung verwirklicht, ein kontinuierlich fallendes Temperaturprofil in axialer Rohrrichtung.

Angesichts des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mit hin Aufgabe der Erfindung, einen Rohrofen oder Rohrreaktor der eingangs erwähnten Art anzugeben, der die Durchführung endothermer Gasreaktionen, insbesondere des BMA-Verfahrens, in guter Ausbeute erlaubt.

Der neue Reaktor soll für den großtechnischen Einsatz tauglich sein, möglichst wenig umweltbelastend und gleichzeitig mit relativ einfachen Mitteln kostengünstig zu realisieren sein.

Des Weiteren war es Aufgabe der Erfindung, einen Reaktor zur Verfügung zu stellen, der einen geringen spezifischen Energieverbrauch aufweist.

Noch eine Aufgabe der Erfindung war die Angabe eines Rohrofens, der einen möglichst geringen horizontalen Temperaturgradienten innerhalb der Rohrbündel aufweist, so daß ein gleichmäßiges Temperaturprofil erreicht wird, wel-

ches für eine hohe Ausbeute förderlich ist.

Weiterhin sollte der zu schaffende Reaktor eine modulare Bauweise aufweisen, so daß mehrere Reaktormodule mit jeweils einem oder mehreren Bündeln mit Hilfe eines Brennraumes erhitzt werden können.

Darüber hinaus soll der neue Reaktor die Möglichkeit besitzen, im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren weniger stickoxidhaltige ( $\text{NO}_x$ ) Abgase freizusetzen.

Noch eine Aufgabe der Erfindung war die Verwendung des neuen Reaktors zur Durchführung von Gasreaktionen.

Weiter war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von gasförmigen Stoffen anzugeben.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere nicht einzeln und wörtlich aufgezählte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten -Zusammenhängen ableitbar oder erschließbar sind, durch einen Rohrofen oder Rohrrektor der eingangs erwähnten Art, welcher das Merkmal des kennzeichnenden Teils des Anspruches 1 aufweist.

Zweckmäßige Abwandlungen des erfundungsgemäßen Reaktors werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Zur Erfindung gehörige Verwendungen sind ebenso wie erfundungsgemäße Verfahren ebenfalls Gegenstand von Schutzansprüchen.

Dadurch, daß sich ein Rohrofen für kontinuierliche endotherme Gasreaktionen, aufweisend eine oder eine Mehrzahl von Kammern mit in der jeweiligen Kammer frei hängend angeordneten Keramikrohren, welche für Reaktionsgase durchströmbar sind, und mit je wenigstens einem der jeweiligen Kammer zugeordneten Brenner, wobei der oder die Brenner so angeordnet ist bzw. sind, daß die während des Betriebs entstehenden Verbrennungsgase in die zugeordnete Kammer strömen und die darin befindlichen Keramikrohre von außen auf für die angestrebte Reaktion erforderliche Temperatur gebracht werden, dadurch auszeichnet, daß in der Kammer wenigstens ein Mittel zur Umlözung der Verbrennungsgase angeordnet ist, gelingt es einen Rohrofen respektive Rohrrektor anzugeben, der die Durchführung endothermer Gasreaktionen, insbesondere des BMA-Verfahrens, in hervorragender Weise mit hoher Ausbeute erlaubt.

Insbesondere weist der Reaktor der vorliegenden Erfindung folgende Vorteile auf:

1. Der neue Reaktor ist für den großtechnischen Einsatz tauglich, wenig umweltbelastend und gleichzeitig mit relativ einfachen Mitteln kostengünstig zu realisieren.
2. Des weiteren verbraucht der Reaktor spezifisch weniger Energie, weil er aufgrund der Umlözung und Strömungsführung einen geringen horizontalen Temperaturgradienten innerhalb des Rohrbündels aufweist, so daß ein gleichmäßiges Temperaturprofil erreicht wird, welches für eine hohe Ausbeute förderlich ist.
- 3a. Die Stellung von möglichen Strömungsleitprofilen ist variabel und kann in Abhängigkeit vom gewünschten Temperaturprofil in der Heizkammer positioniert werden.
- 3b. Weiterhin ermöglicht der Reaktor eine modulare Bauweise, so daß mehrere Bündel mit Hilfe eines Brennraumes erhitzt werden können.
4. Durch die Umlözung der Rauchgase wird zusätzlich zur gleichmäßigeren Beheizung eine an sich bekannte Reduzierung der Stickoxide durch Rauchgasrezyklierung in einem Verfahrensschritt erreicht.
5. Durch die Mischung von Brenngas und Rauchgas wird eine Verminderung von Temperaturspitzen in der Verbrennungszone bewirkt, was die Stickoxidbildung zurückdrängt.
6. Der neue Reaktor setzt im Vergleich zu herkömmli-

chen Reaktoren aus dem Stand der Technik weniger Stickoxide frei, so daß auf eine Nachbehandlung der Rauchgase weitestgehend verzichtet werden kann.

- 5 Ein erfundungsgemäßer Rohrrektor dient zur Durchführung von Gasreaktionen, insbesondere für die Herstellung von Blausäure nach dem BMA-Verfahren, in keramischen Rohrbündeln, wobei die keramischen Rohrbündel innerhalb einer Kammer des vorzugsweise gemauerten, außen mit einer Metallkonstruktion versehenen Reaktors, freihängend angeordnet sind. Die Verankerung der frei in der oder in den Ofenkammern aufgehängten Keramikrohre erfolgt dabei z. B. in der Weise, daß die Reaktionsrohre in einem als Kühlorgan ausgestatteten Kühlkopf befestigt sind. Eine bestimmte Ausgestaltung eines mit der Erfindung einsetzbaren Kühlkopfes ist beispielsweise in der DE 33 09 394 C2 offenbart.

Die vorgenannten Vorteile wurden wesentlich dadurch erreicht, daß in der Kammer des Reaktors oder Rohrofens ein oder mehrere Mittel zur Umlözung der Verbrennungsgase angeordnet ist oder sind. Durch die mehrfache Umlözung der Verbrennungsgase ist die überraschend einfache Erzielung der vorgenannten Vorgaben möglich.

- 20 In einer ersten besonders bevorzugten Abwandlung der Erfindung ist der Rohrofen dadurch ausgezeichnet, daß das oder die Mittel zur mehrfachen Umlözung der Verbrennungsgase eine Kombination aus einem oder mehreren Brennerfreistrahlen und einem bzw. mehreren -Diffusoren darstellen. Der aus dem oder den Brennern austretende Freistrahl reißt Rauchgas aus der Umgebung mit (Wasserstrahlpumpenprinzip/Injektorprinzip), so daß sich der vom Freistrahl beförderte Massenstrom entlang seiner Länge vergrößert. Zur verbesserten Überwindung des Druckverlustes den die umgewälzte Strömung im Reaktor erzeugt, wird vorzugsweise in einem Abstand zwischen 0,2 und 1m vom Eingang des Freistahls in die Brennkammer ein Diffusor installiert. Hierdurch wird die im Freistrahl am Ort des Diffusors vorhandene kinetische Energie in eine Druckerhöhung umgewandelt.

40 Unter Diffusor im Sinne der Erfindung wird insbesondere eine strömungsvergleichmäßige Einbaute in einer Kammer des Reaktors verstanden. Der Diffusor ist dabei so angeordnet, daß er die aus einem Brenner austretenden schnellen Verbrennungsgase überwiegend aufnehmen kann. Mit überwiegend ist im Rahmen der Erfindung gemeint, daß mehr als 50% eines Brennerfreistrahlvolumens in den Diffusor gelangt. Vorzugsweise wurden mehr als 90% vom Diffusor aufgenommen. Besonders zweckmäßig gelangt das Freistrahlvolumen des Brenners vollständig in den Diffusor. In einer zweckmäßigen Ausführungsform ist der Öffnungswinkel des Diffusors mit 3–7° pro Halbwinkel so zu wählen, daß es zu keiner Ablösung des Rauchgases von der Reaktorwand kommt, um den Druckverlust des Rohrrektors klein zu halten.

- 45 55 Eine weitere zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß das Mittel zur Verbesserung der Umlözung der Gase im Reaktor ein keramischer Ventilator ist. Auch hierdurch kann man eine bessere Thermostatisierung der Rohrbündel erreichen. Durch den Einbau bewegter Elemente in den Reaktor kann das Rauchgas auf die Keramikrohrbündel gerichtet oder gelenkt werden.

60 Ein erfundungsgemäßer Rohrrektor weist neben Mitteln zur Umlözung in jedem Falle Brenner sowie zu Bündeln geordnete Keramikrohre auf. Sowohl die Rohrbündel als auch der oder die Brenner können sich in einer Kammer befinden.

Vorzugsweise definiert ein den Reaktor durchziehendes Rohrbündel eine Heizkammer, die mit einer Brennkammer

oder einem Brennraum in Form einer baulichen Einheit miteinander verbunden ist. Der Reaktor selbst kann aus mehreren solcher Einheiten beispielsweise aus einer Reihe von quaderförmigen Elementen modularartig aufgebaut sein. In jedem Element ist dann jeweils ein sogenannter Brennraum mit eingesetzten Brennern und eine Heizkammer mit integrierten Rohrbündeln vorhanden, wobei keine tatsächliche Trennung der Kammern stattzufinden hat. Eine bauliche Trennung von Heizkammer(-raum) und Brennkammer(-raum) ist jedoch günstig für die Strömungsführung der Verbrennungsgase entlang der Gesamtheit der Rohrbündel oder Kontaktkohre.

Als Brenner ist jede dem Fachmann hierfür geläufige Vorrichtung geeignet. Es kann sich beispielsweise um einen Gas- oder einen Ölbrenner handeln. Es können pro Modul ein oder mehrere Brenner eingesetzt werden, je nach gewünschter Leistung. Der Brenner kann sowohl oben als auch seitlich an der Brennkammer positioniert sein, wobei er teilweise in die Brennkammer ragt. Der Brennerfreistrahler ist dann so angeordnet, daß er durch seinen Impuls Rauchgase aus der Heizkammer ansaugt und beschleunigt. Vorgezugsweise ist der Brenner dann so positioniert, daß durch eine Ansaugöffnung der Heizkammer Heizraum-Rauchgase durch den Freistrahler mitgerissen werden können. Hier erfolgt eine Beheizung der Keramikrohre im Gleichstrom.

In einer anderen Ausbildung des erfundungsgemäßen Reaktors erfolgt die Unwälzung der Rauchgase in umgekehrter Strömungsrichtung, so daß die Keramikrohre im Gegenstrom beheizt werden, wenn dies für die ablaufende Gasphasenreaktion günstig ist. Dabei ist der Brenner von unten oder seitlich in die Brennkammer eingebaut, und am Kammerkopf kann ein Strömungsleitelement eingebaut sein. Der Diffusor wird entsprechend angepaßt.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfundungsgemäßen Rohrreaktors ist es besonders günstig, daß die Brenner mit Wärmerückgewinnungseinheiten ausgestattet sind. Vorgezugsweise sind die Brenner mit einer integrierten Luftvorwärmung ausgestattet.

Die heißen Rauchgase oder Verbrennungsgase, welche beim Betrieb des Brenners erzeugt werden, werden mehrfach, z. B. dreifach zwischen Brennraum und Heizkammer umgewälzt, bevor sie den Reaktor durch die Wärmerückgewinnungseinheit im Brenner verlassen. Die erfundungsgemäße Unwälzung erfolgt durch einen Ventilator oder einen Impuls, der aus den Brennern austretenden Heizgase und der zusätzlichen Ausbildung eines treibenden Druckgefäßes, welches in einer erfundungsgemäßen Variante durch den Diffusor erzeugt wird.

Die Höhe und die Weite des Diffusors sind in Abhängigkeit von den speziellen Erfordernissen in weiten Grenzen variabel. Die genaue Position ergibt sich aus dem für die Unwälzung benötigten Druckgefälle. Der Diffusor wirkt insbesondere nach dem umgekehrten Düsenprinzip. Der Diffusor erhöht dabei das die Unwälzung treibende Druckgefälle innerhalb des Reaktors unter Verminderung der Gasgeschwindigkeit der eintretenden Verbrennungsgase.

In einer besonders vorteilhaften Abwandlung des erfundungsgemäßen Rohrreaktors ist der Diffusor zumindest teilweise integral mit einer oder mehreren Wänden der Kammer des Reaktors ausgebildet. Das heißt beispielsweise, daß die gemauerten Wände der Brennkammer so ausgebildet sind, daß sie die Form eines Diffusors ergeben.

Eine weitere günstige Ausgestaltung der erfundungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, daß Brennraum und Heizraum respektive Brennkammer und Heizkammer so dimensioniert werden, daß durch eine ausreichend hohe Unwälzung von Verbrennungsgasen Temperaturspitzen im Brennraum vermieden werden, wodurch die thermische Bela-

stung von Ausmauerung und keramischen Rohren verhindert wird. Darüber hinaus wird die Stickoxidbildung weitgehend verhindert. Eine Nachbehandlung der Rauchgase wird hierdurch weitgehend überflüssig. Darüber hinaus wird mit der Unwälzung eine verbesserte Energieverteilung im Rohrbündel erzielt, was die Ausbeute steigert.

Schließlich ist es bei der erfundungsgemäßen Vorrichtung auch vorteilhaft, wenn sich bezogen auf die Strömungsrichtung der Verbrennungsgase stromabwärts vom Diffusor wenigstens ein Strömungsleitelement befindet, welches die Anströmung der Keramikrohre durch aus dem Diffusor austretende Verbrennungsgase verbessert oder optimiert. Dies bedeutet insbesondere, daß die Strömung innerhalb des Reaktorraumes, also der Heizkammer, zusätzlich durch den 15 Einbau von Strömungsleitelementen, beispielsweise Führungsplatten und dergleichen, so verteilt wird, daß die Gase, welche durch die Verbrennung des Brenngases entstehen, das Rohrbündel gleichmäßiger unströmen, da sich dadurch eine gleichmäßige Beheizung der Rohre und höhere Ausbeute ergibt.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß der Diffusor ein Eintrittsende, welches dem Brenner benachbart ist und ein Austrittsende aufweist, wobei als Strömungsleitelement ein Strömungsprofil dem 25 Austrittsende benachbart ist, wobei dieses Profil außerhalb des Diffusors so angeordnet ist, daß sie in die Heizkammer ragt. Hierdurch gelingt es besonders günstig Verbrennungsgase, welche den Diffusor verlassen, direkt in Richtung der benachbart angeordneten Keramikrohrbündel zu leiten.

Die eigentliche Umsetzung der Reaktionsgase (beispielsweise mit Methan und Ammoniak) findet in den Rohrbündeln aus Keramikrohren statt. Als Material für die Reaktionsrohre eignen sich im Rahmen der Erfindung alle Keramiken aus Oxiden, Carbiden und Nitriden sowie Mischungen davon. Handelt es sich bei den verwendeten Keramiken um poröse Materialien, so müssen die Wandungen der Reaktionsrohre gasdicht beschichtet werden. Bevorzugt werden die Reaktionsrohre aus  $\alpha$  oder  $\gamma$ -Aluminiumoxid gefertigt. Herstellungsbedingt kann dieses Material in geringem Umfang auch andere Oxide enthalten.

Die erfundungsgemäß zu verwendenden Reaktionsrohre können mit Hilfe bekannter Extrusionstechniken sowie mit jeder anderen dem Fachmann bekannten Technik aus den keramischen Materialien hergestellt werden. Die Reaktionsrohre sind typischerweise mindestens 2 m lang und weisen Innendurchmesser von etwa 16–18 mm auf.

Die Reaktionsrohre sind auf ihrer Innenfläche mit einer katalytisch wirksamen Beschichtung versehen, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Eine bevorzugte katalytische Beschichtung enthält Platin und Aluminiumnitrid. Die EP 0 407 809 B1 beschreibt ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser katalytisch wirksamen Beschichtungen, wobei sich das beschriebene Verfahren dadurch auszeichnet, daß schon mit Beladungen von nur 2 mg Platin pro  $\text{cm}^2$  der Innenfläche der Reaktionsrohre hoch aktive Beschichtungen ergeben.

Die Reaktoren gemäß der Erfindung lassen sich modularmäßig zu größeren Reaktoren zusammenstellen. Dadurch wird der Platzbedarf für einzelne Reaktoren vermindert, da der 50 Abstand zwischen jeweils zwei Öfen reduziert oder ganz weggelassen werden kann, weil die Beheizung nicht mehr von beiden Seiten der Kammern erfolgt, sondern vielmehr nur von einer Seite. Ferner wird die Wärmeabstrahlung reduziert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Reaktors, wie er hierin beschrieben ist, zur Durchführung endothermer katalytischer Gasreaktionen. Unter den in Frage kommenden endothermen Gasreaktionen ist insbesondere

sondere die katalytische Umsetzung von Methan und Ammoniak zu Blausäure bevorzugt. Diese wird beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie auf Industrial chemistry, 5th edition (1987), Vol. A 8, Seiten 162–163 beschrieben.

Daneben gehört zur Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von gasförmigen Stoffen, bei welchen gasförmige Edukte zu gasförmigen Produkten umgesetzt werden, wobei sich das Verfahren dadurch auszeichnet, daß man einen Reaktor einsetzt, wie er hierin voranstehend beschrieben wurde.

In bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei den Edukten um Ammoniak und Methan, was zu den Produkten Blausäure und Wasserstoff führt.

Zur Veranschaulichung werden nunmehr weitere vorteilhafte Ausführungsformen anhand von Abbildungen näher erläutert.

Es zeigen in den Figuren:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine Prinzipskizze einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors;

Fig. 2 einen Schnitt längs der Ebene AB aus Fig. 1;

Fig. 3 einen Schnitt längs der Ebene CD aus Fig. 1;

Fig. 4 einen Schnitt durch eine Prinzipskizze einer weiteren Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors, bei welchem ein Brenner bodenseitig positioniert ist; und

Fig. 5 eine Aufsicht auf zwei beispielhafte modulare Anordnungen mehrerer Reaktoren zu größeren Reaktoreinheiten (Variante A, Variante B).

Fig. 1 zeigt einen schematisch gezeichneten Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Rohrofenreaktor 10, welcher eine einzige tatsächliche Kammer 100 aufweist. Diese Kammer 100 läßt sich in zwei Räume 101 und 102 einteilen. 101 wird als Heizraum oder Heizkammer bezeichnet, während 102 Brennraum oder Brennkammer genannt wird. Es ist zu erkennen, daß in dem gewählten Beispiel unter der beschriebenen Konstruktion eine parallele Anordnung von Brennraum 102 und Heizkammer 101 zu verstehen ist. Beide Räume sind nicht tatsächlich voneinander getrennt, sondern stehen miteinander in Verbindung.

In Fig. 1 bedeutet 10 das quadersförmige Grundelement des erfindungsgemäßen Rohrofens, aus welchem der Reaktor, aufgebaut ist, bestehend aus der Ausmauerung mit hitzebeständigem feuerfestem Material und einer Ummantelung, z. B. aus Blech, 120 den oder die Brenner mit integrierter Luftvorwärmung, 134 den Brennerfreistrahl, 135 die als Diffusor ausgebildete Ausmauerung des Brennraumes, 150 das Strömungsleitelement in Form einer Platte zur Vergleichmäßigung der Rauchgaszu- und abfuhrung in die bzw. aus der Heizkammer 101 und 110 die Reaktionsrohre aus Keramik. Derartige Elemente können in beliebiger Anzahl hintereinander oder nebeneinander in Reihenbauweise angeordnet sein. Im gezeigten Beispiel ist das Element 150 dem Austrittsende 132 benachbart und dem Eintrittsende 131 des Diffusors 135 abgewandt angeordnet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, wie sie in Fig. 1 zu sehen ist, wird folgendermaßen betrieben: Der Eduktstrom wird von unten in das/die Rohrbündel 110 eingeleitet, wobei die Edukte in den Rohrbündeln zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Das oben aus den Keramikrohrbündeln austretende Produkt wird in dem nur angedeuteten Kühler abgekühlt und entnommen. Wichtig ist hierbei insbesondere, daß der Produktstrom bei der Isolation schnell abgekühlt werden kann, da das Produkt in den meisten Fällen nur metastabil ist. Vorrichtungen, die hierzu geeignet sind, sind dem Fachmann geläufig.

Die Heizgase werden in dem Brenner 120 erzeugt und über den Diffusor 135, der sich in der Brennkammer 102 befindet und gegebenenfalls über eine Strömungsleitplatte 150

in die Heizkammer 101 eingeleitet. Hierbei erwärmen diese das/die Rohrbündel 110, in denen die eigentliche Umsetzung stattfindet. Nach mehrfachem Umwälzen verlassen Heizgase den Reaktor 10 durch die Wärmerückgewinnungseinheit, welche sich im Brenner 120 befindet.

In Fig. 2 ist ein schematischer Längsschnitt entlang der Ebene AB durch den Reaktor zu sehen. Fig. 2 verdeutlicht insbesondere die Anordnung des/der Rohrbündel 110, ebenso wie der Brennkammerschacht 102 deutlich zu sehen ist. Im Schacht 102 ist der Diffusor 135 angeordnet. Das Leitelement 135 ist sowohl im Schacht 101 als auch im Schacht 102 erkennbar.

Fig. 3 verdeutlicht einen Schnitt längs der Linie C-D aus Fig. 1. Erkennbar ist der Durchgang oder die Verbindung 15 von Heizkammer 101 und Brennkammer 102. Ebenso erkennbar sind Rohrbündel 110.

Fig. 4 zeigt die Anordnung des Brenners 120 am Boden des Rohrofens 10. Hierdurch wird ein Betrieb nach dem Gegenstromprinzip möglich.

Fig. 5 zeigt mehrere Varianten für die Anordnung von Reaktormodulen zu größeren Reaktoreinheiten.

In der Variante A sind zwei Moduleinheiten 10 der Gestalt miteinander verbunden, daß eine der beiden gezeigten Heizkammern von zwei Brennkammern benachbart ist. Hierdurch wird eine Aufheizung der Keramikrohre von zwei Seiten unter gleichzeitiger Anströmung von zwei Seiten möglich.

Die Variante B aus Fig. 5 verdeutlicht eine weitere Ausführungsform der Erfindung, wobei in der Variante B die Module 10 so angeordnet sind, daß die quaderförmigen Einheiten sowohl in Längs- als auch in Querrichtung miteinander kombiniert werden. Hierdurch ist auf engem Raum eine besonders gute Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Ressourcen möglich. Durch die verringerte Abstrahlfläche ist eine Energieeinsparung möglich.

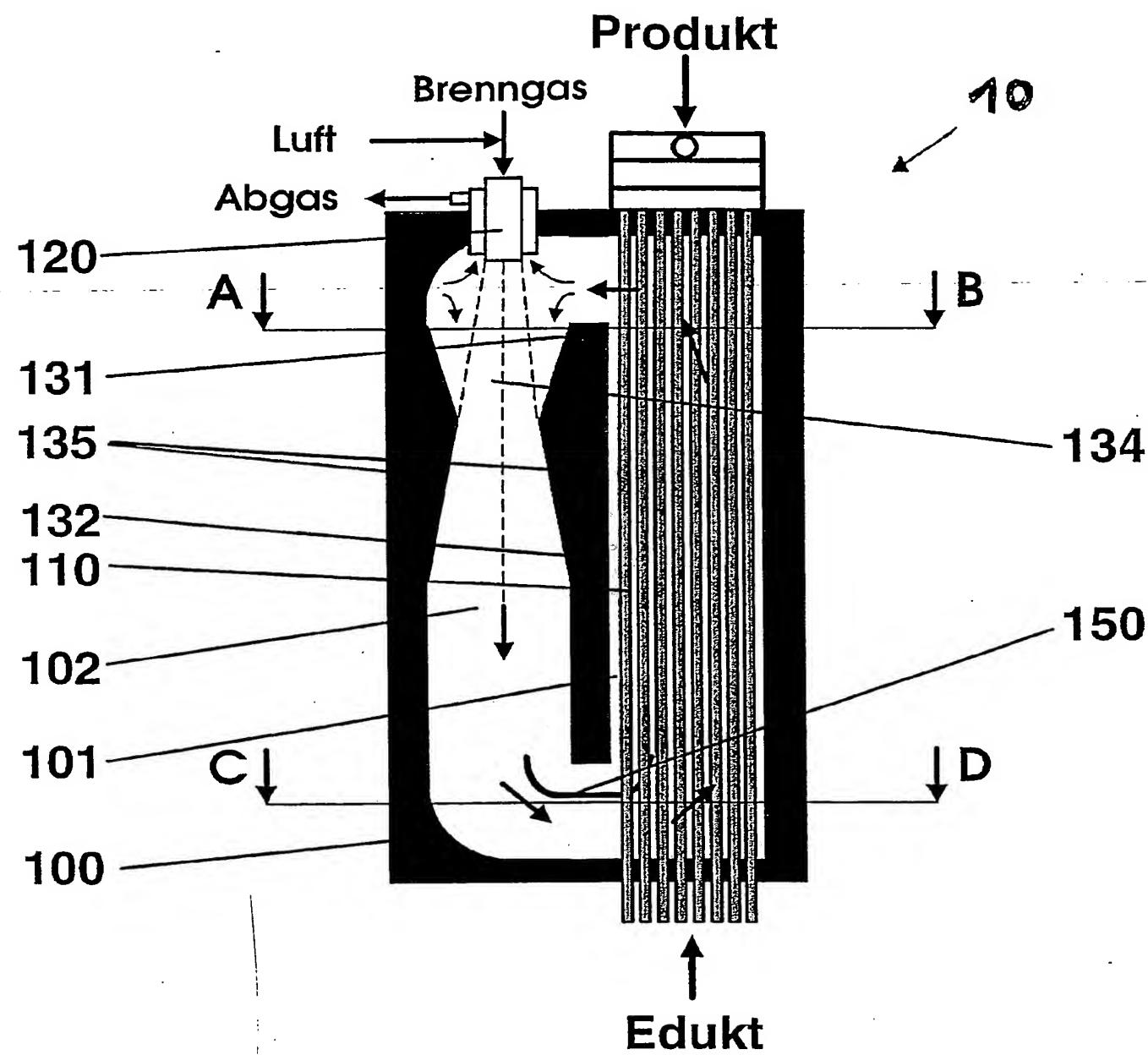
#### Bezugszeichenliste

- 10 Rohrofen
- 100 Kammer
- 101 Heizkammer, Heizraum
- 102 Brennkammer, Brennraum
- 110 Rohre, Rohrbündel
- 120 Brenner
- 130 Umwälzmittel
- 134 Brennerfreistrahl
- 135 Diffusor
- 140 Kammer-Wand
- 150 Strömungsleitelement
- 131 Diffusor-Eintrittsende
- 132 Austrittsende

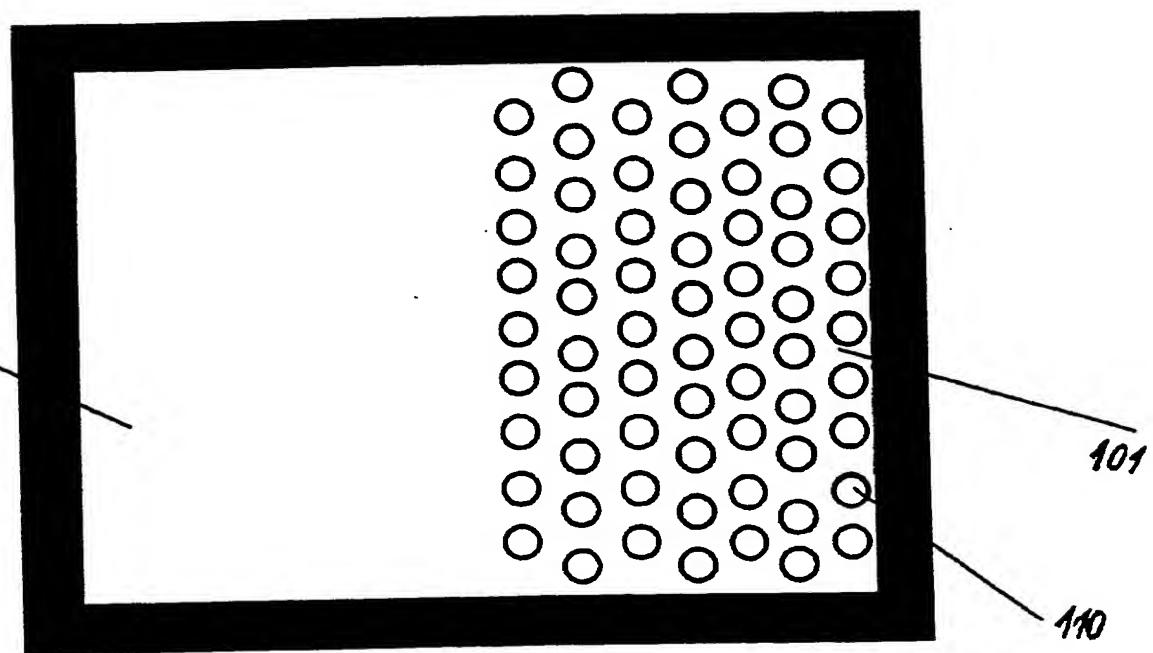
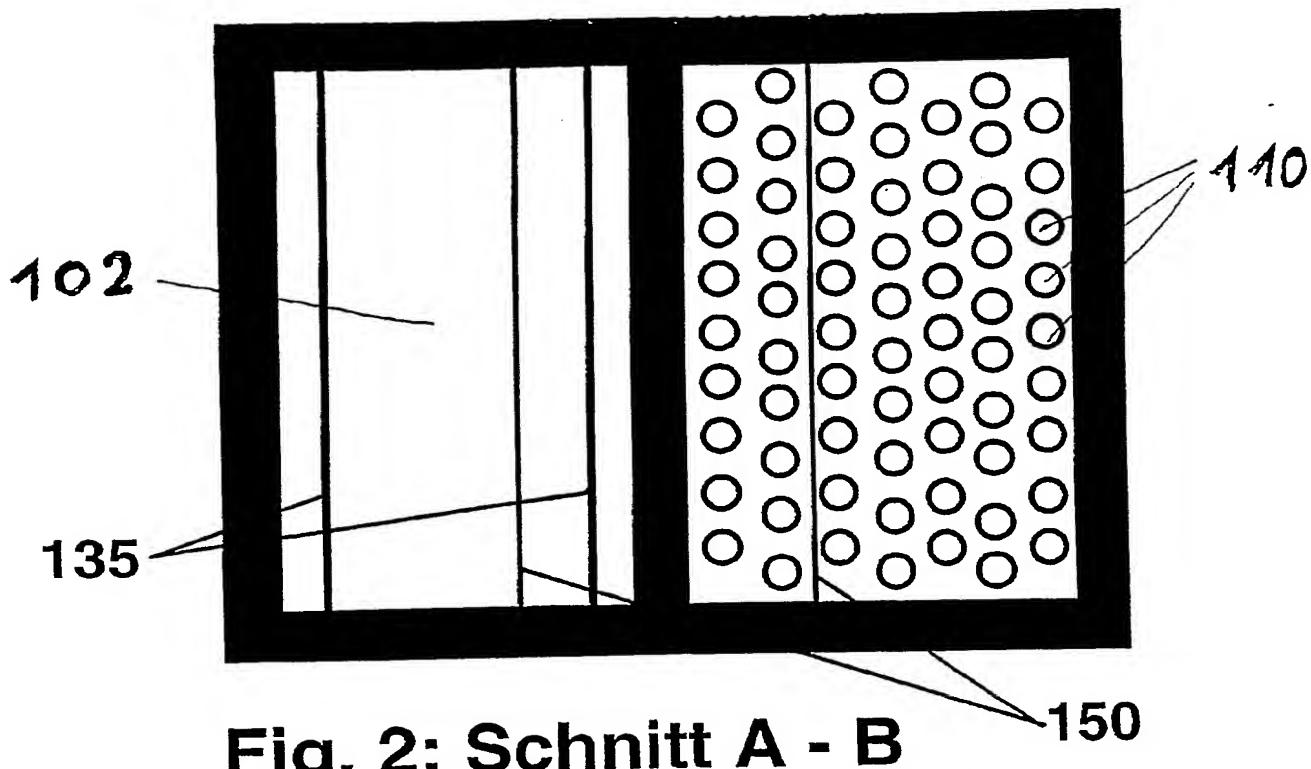
#### Patentansprüche

1. Rohrofen (10) für kontinuierliche endotherme Gasreaktionen, aufweisend eine oder eine Mehrzahl von Kammern (100) mit in der jeweiligen Kammer (100) freihangend angeordneten Keramikrohren (110), welche für Reaktionsgase durchströmbar sind, und je wenigstens einem der jeweiligen Kammer (100) zugeordneten Brenner (120), wobei der oder die Brenner (120) so angeordnet ist bzw. sind, daß die während des Betriebs entstehenden Verbrennungsgase in die zugeordnete Kammer (100) strömen und die darin befindlichen Keramikohre (110) von außen auf die für die angestrebte Reaktion erforderliche Temperatur bringen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Kammer (100) wenigstens ein Mittel (130) zur Umwälzung der Verbren-

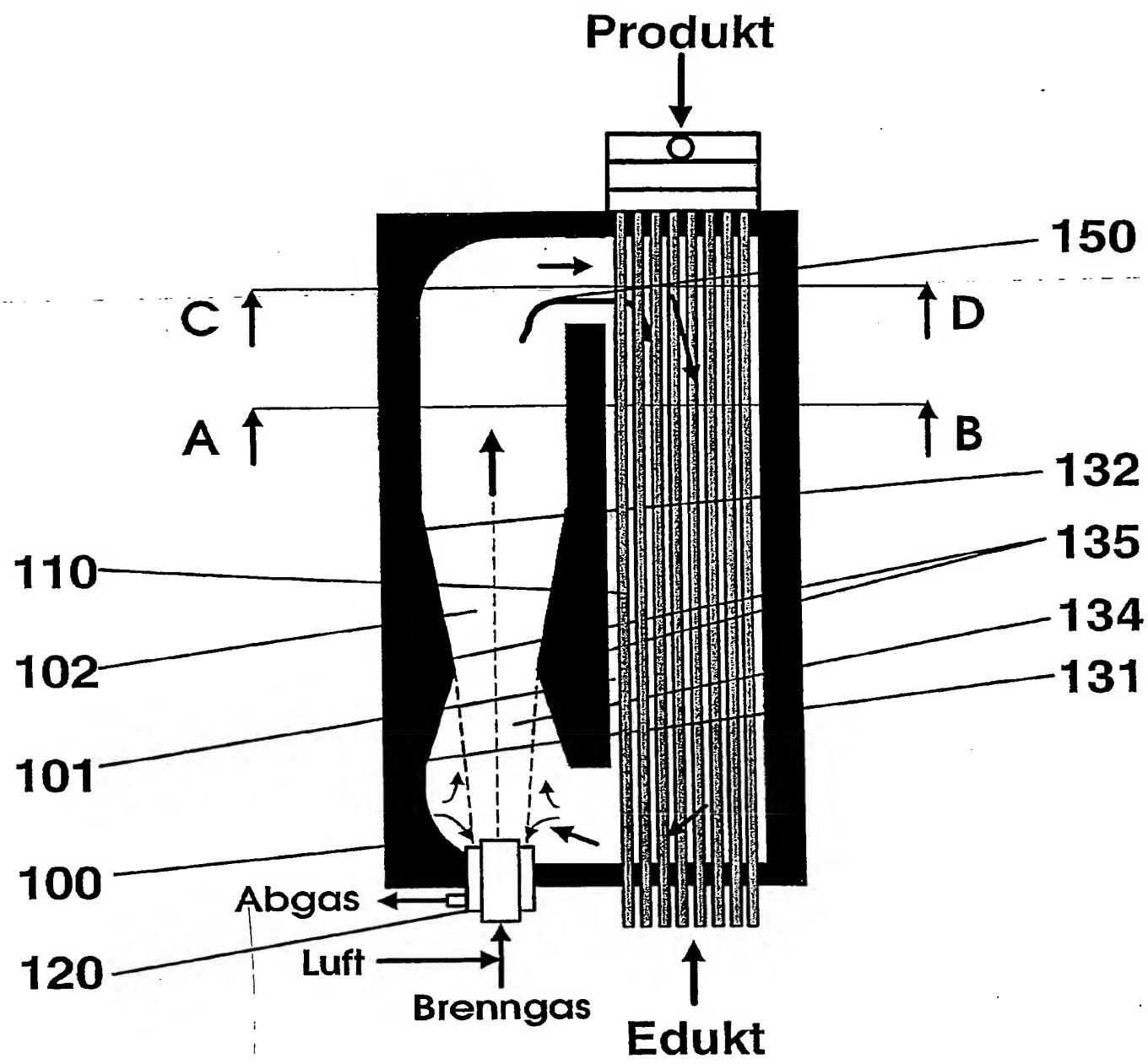
- nungsgase angeordnet ist.
2. Rohrofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (130) eine Kombination aus einem Brennerfreistrahler (134) und einem Diffusor (135) ist, wobei der Freistrahler nach dem Injectorprinzip Rauchgas aus der Umgebung ansaugt und der Diffusor (135) die aus dem Brenner (120) austretenden schnellen Verbrennungsgase und die angesaugten Rauchgase überwiegend aufnimmt und deren kinetische Energie zu mindest teilweise unter Erzeugung eines zusätzlichen Druckgefälles in Druck umwandelt. 10
  3. Rohrofen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusor (135) zumindest teilweise integral mit einer oder mehreren Wänden (140) der Kammer (100) ausgebildet ist. 15
  4. Rohrofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (130) ein Ventilator aus keramischem Material ist.
  5. Rohrofen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die 20 Kammer (100) in eine Heizkammer (101), welche von den Rohrbündeln (110) durchzogen wird, und in eine Brennkammer (102) gegliedert ist, wobei Heizkammer (101) und Brennkammer (102) in Form einer baulichen Einheit miteinander verbunden sind. 25
  6. Rohrofen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Brenner (120) von oben auf und teilweise in die jeweilige Brennkammer (102) gesetzt ist bzw. sind.
  7. Rohrofen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Brenner (120) mit Wärmertückgewinnungseinheiten ausgestattet sind. 30
  8. Rohrofen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2, 3 oder 5 bis 7, somit diese auf die Ansprüche 2 oder 35 3 Bezug nehmen, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Strömungsrichtung der Verbrennungsgase stromab vom Diffusor (135) wenigstens ein Strömungselement (150) angeordnet ist, welches die Anströmung der Keramikrohre (110) durch aus dem 40 Diffusor (135) austretende Verbrennungsgase optimiert.
  9. Rohrofen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusor (135) ein Eintrittsende (131) und ein Austrittsende (132) aufweist, wobei ein Strömungsprofil (150) dem Austrittsende (132) benachbart außerhalb des Diffusors (135) im Brennraum (102) so angeordnet ist, daß sie in die Heizkammer (101) ragt. 45
  10. Verfahren zur Herstellung von gasförmigen Stoffen bei welchem gasförmige Edukte zu gasförmigen 50 Produkten umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Rohrofen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 einsetzt.
  11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Blausäure aus Ammoniak und Methan herstellt. 55
  12. Verwendung des Rohrofens gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Durchführung endothermer katalytischer Gasreaktionen.
  13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Umsetzung 60 von Ammoniak und Methan unter Erzeugung von Blausäure und Wasserstoff.



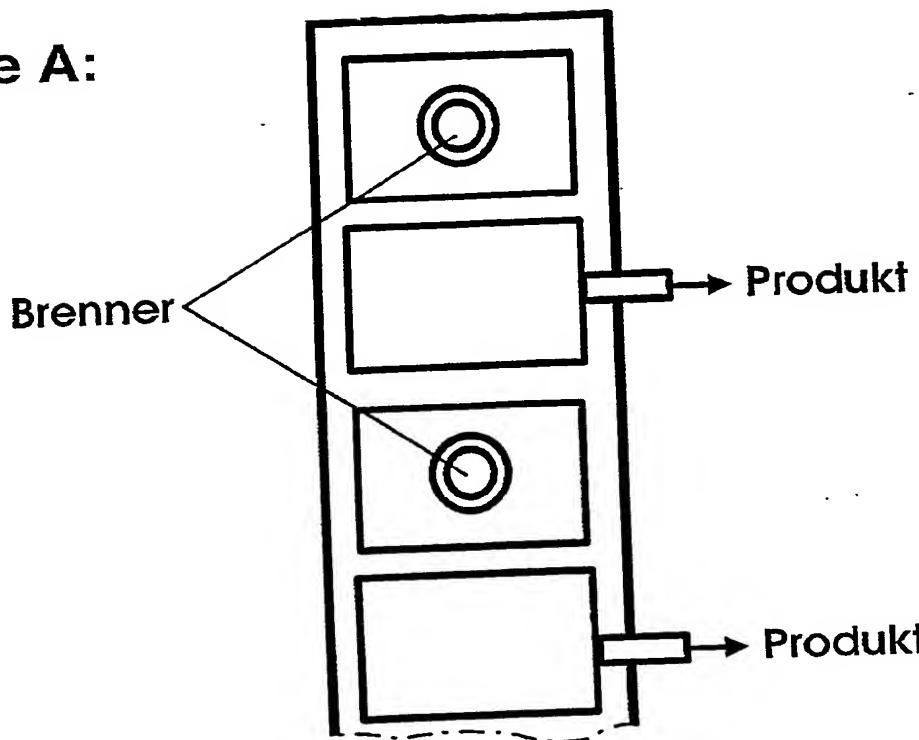
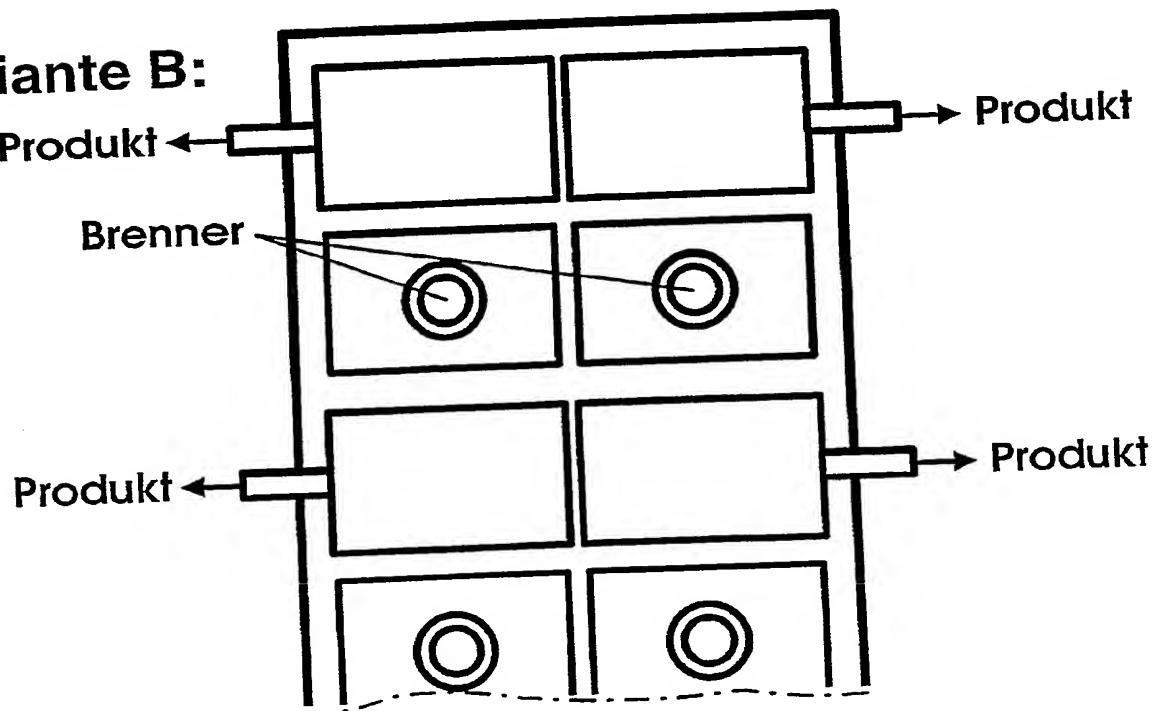
**Fig. 1: Seitenansicht des Reaktors**  
**Gleichstromprinzip**



**Fig. 3 Schnitt C-D**



**Fig. 4: Seitenansicht des Reaktors**  
Gegenstromprinzip

**Variante A:****Variante B:**

**Fig. 5: Draufsicht auf den Reaktor**  
**Gleichstromprinzip**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**